

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-335777
(43)Date of publication of application : 04.12.2001

(51)Int.Cl. C09K 11/80
C09K 11/08

(21)Application number : 2001-054503 (71)Applicant : TOSHIBA CORP
(22)Date of filing : 28.02.2001 (72)Inventor : YOKOZAWA NOBUYUKI
YOSHIMURA FUTOSHI

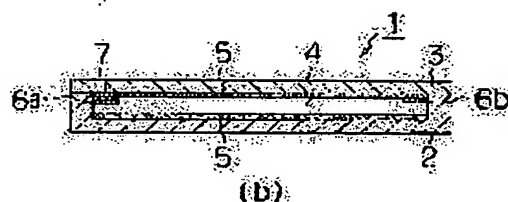
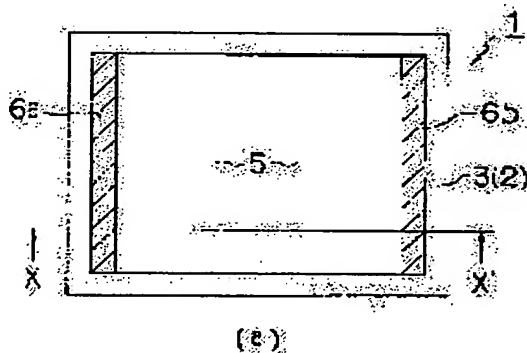
(30)Priority
Priority number : 2000082061 Priority date : 23.03.2000 Priority country : JP

(54) VACUUM ULTRAVIOLET RAY-EXCITED FLUOROPHOR AND LIGHT EMITTING DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the emission efficiency of green light emission by vacuum ultraviolet rays using that of not higher than 200 nm wave length as an excitation source.

SOLUTION: This vacuum ultraviolet rays-excited fluorophor has a composition substantially represented by $L1-xTbxAl_3(BO_3)_4$ (wherein L is at least an element selected from the group consisting of Y and Gd, and $0.1 < x \leq 0.7$), or $L1-x-yTbxCeyAl_3(BO_3)_4$ (wherein $0.1 < x \leq 0.7$, and $0.00001 \leq y \leq 0.01$). The vacuum ultraviolet rays-excited fluorophor is used for a light emission device using vacuum ultraviolet rays such as of a gas discharge lamp and a PDP as an excitation source. This light emission device has a light emission layer 5 containing a vacuum ultraviolet fluorophor which emits a green light and a means irradiating the vacuum ultraviolet rays to the light emission layer 5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-335777

(P2001-335777A)

(43) 公開日 平成13年12月4日(2001.12.4)

(51) Int.Cl.

C09K 11/80

11/08

識別記号

CPK

FI

C09K 11/80

11/08

テーム(参考)

CPK

4H001

J

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-54503(P2001-54503)

(22) 出願日 平成13年2月28日(2001.2.28)

(31) 優先権主張番号 特願2000-82061(P2000-82061)

(32) 優先日 平成12年3月23日(2000.3.23)

(33) 優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 横沢 信幸

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 吉村 太志

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

Fターム(参考) 4H001 CA04 CA07 XA13 XA39 XA64

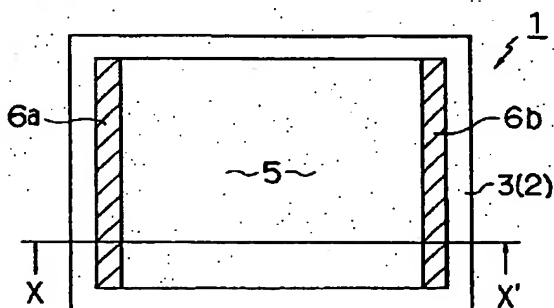
YA58 YA65

(54) 【発明の名称】 真空紫外線励起蛍光体およびそれを用いた発光装置

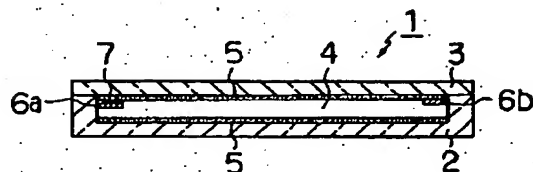
(57) 【要約】

【課題】 波長200nm以下の真空紫外線を励起源として緑色発光する真空紫外線励起蛍光体において、真空紫外線による緑色発光の発光効率を高める。

【解決手段】 真空紫外線励起蛍光体は、 $L_{1-x}Tb_xAl_3(BO_3)_4$ ($L: Y$ および Gd から選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.1 < x \leq 0.7$)、あるいは $L_{1-x}Tb_xCe_yAl_3(BO_3)_4$ ($0.1 < x \leq 0.7$, $0.00001 \leq y \leq 0.01$) で実質的に表される組成を有する。真空紫外線励起蛍光体は、希ガス放電ランプやPDPなどの真空紫外線を励起源とする発光装置に用いられる。これら発光装置は、緑色発光の真空紫外線励起蛍光体を含む発光層5と、この発光層5に真空紫外線を照射する手段とを具備する。



(a)



(b)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空紫外線で励起した際に緑色に発光する蛍光体を具備する真空紫外線励起蛍光体であって、前記蛍光体は

一般式： $L_{1-x}Tb_xAl_3(BO_3)_4$

(式中、LはYおよびGdから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xは $0.1 < x \leq 0.7$ を満足する数である)で実質的に表される組成を有することを特徴とする真空紫外線励起蛍光体。

【請求項2】 真空紫外線で励起した際に緑色に発光する蛍光体を具備する真空紫外線励起蛍光体であって、前記蛍光体は

一般式： $L_{1-x-y}Tb_xCe_yAl_3(BO_3)_4$

(式中、LはYおよびGdから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xおよびyは $0.1 < x \leq 0.7$ 、 $0.00001 \leq y \leq 0.01$ を満足する数である)で実質的に表される組成を有することを特徴とする真空紫外線励起蛍光体。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の真空紫外線励起蛍光体において、

前記Tbの含有量を示すxの値は $0.2 \leq x \leq 0.6$ の範囲であることを特徴とする真空紫外線励起蛍光体。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれか1項記載の真空紫外線励起蛍光体において、

前記L元素の50原子%以上がGdであることを特徴とする真空紫外線励起蛍光体。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4のいずれか1項記載の真空紫外線励起蛍光体において、

前記蛍光体は菱面体晶系の結晶構造を有することを特徴とする真空紫外線励起蛍光体。

【請求項6】 請求項1ないし請求項5のいずれか1項記載の真空紫外線励起蛍光体において、

前記蛍光体は、波長200nm以下の真空紫外線を照射した際に、CIE色度値(x, y)におけるx値が $0.28 \sim 0.34$ の範囲で、かつy値が $0.57 \sim 0.60$ の範囲の緑色光を発光することを特徴とする真空紫外線励起蛍光体。

【請求項7】 請求項1ないし請求項6のいずれか1項記載の真空紫外線励起蛍光体において、

希ガス放電ランプ用の緑色発光蛍光体として用いられることを特徴とする真空紫外線励起蛍光体。

【請求項8】 請求項1ないし請求項6のいずれか1項記載の真空紫外線励起蛍光体において、

プラズマディスプレイパネル用の緑色発光蛍光体として用いられることを特徴とする真空紫外線励起蛍光体。

【請求項9】 請求項1ないし請求項6のいずれか1項記載の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体を具備することを特徴とする発光装置。

【請求項10】 請求項9記載の発光装置において、前記緑色発光の真空紫外線励起蛍光体、青色発光蛍光体および赤色発光蛍光体の混合物を含有する発光層と、前記発光層に真空紫外線を照射する手段とを具備する希ガ

ス放電ランプであることを特徴とする発光装置。

【請求項11】 請求項9記載の発光装置において、前記緑色発光の真空紫外線励起蛍光体と青色発光蛍光体と赤色発光蛍光体とを含む発光層と、前記発光層に真空紫外線を照射する手段とを具備するプラズマディスプレイパネルであることを特徴とする発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、緑色発光の真空紫外線励起蛍光体、およびそれを用いた発光装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、希ガス放電により放射される短波長(例えば波長200nm以下)の真空紫外線を、蛍光体の励起源とする発光装置が開発されている。このような発光装置では、真空紫外線を励起源として発光する蛍光体、すなわち真空紫外線励起蛍光体を用いられる。

【0003】真空紫外線を励起源とする発光装置は、例えば表示装置に使用されている。このような表示装置としてはプラズマディスプレイパネル(PDP)が知られている。マルチメディア時代の到来に伴って、デジタルネットワークのコア機器となる表示装置には、大画面でかつ薄型でデジタル表示が可能などことが求められている。PDPはそのような特性を備えている。すなわち、PDPは様々な情報を緻密で高精細に映し出すことができ、かつ大画面化および薄型化が可能なデジタルディスプレイデバイスとして注目されている。

【0004】真空紫外線を励起源とする発光装置としては、PDPのような表示装置のみならず、キセノン(Xe)などの希ガスによる放電発光を利用した希ガス放電ランプが知られている。希ガス放電ランプは、従来の水銀(Hg)放電ランプに代えて、車載用液晶ディスプレイのバックライトをはじめとして、安全性などが求められる用途に使用されている。希ガス放電ランプは有害な水銀を使用しないことから、環境安全性に優れた放電ランプとしても注目されている。

【0005】上述したような真空紫外線励起タイプの発光装置に共通することは、蛍光体の励起源として、従来の電子線や水銀からの紫外線(波長:254nm)に代えて、希ガス放電により放射される波長147nmや波長172nmなどの真空紫外線を用いていることにある。真空紫外領域で蛍光体を発光させる研究は少ないことから、真空紫外線励起タイプの発光装置では、従来から既知の蛍光体の中から真空紫外線による発光特性に比較的優れたものを経験的に選択して使用している。

【0006】例えば、PDPでフルカラー表示を実現するためには、赤色、緑色、青色の各色に発光する蛍光体が必要となる。そこで、従来のフルカラーPDPでは、赤色発光蛍光体として(Y, Gd)BO₃:Eu蛍光体、緑色発光蛍光体としてZn₂SiO₄:Mn蛍光体、

青色発光蛍光体として $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 蛍光体などが使用されている。希ガス放電ランプでは上記した各色発光の蛍光体を混合したものが一般的に使用されている。

【0007】真空紫外線励起用の緑色発光蛍光体としては、さらに $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ や $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Mn}$ などのマンガン付活アルカリ土類アルミン酸蛍光体などが知られている。特開平10-1666号公報には、真空紫外線励起用の緑色発光蛍光体として、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}$ と $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ とを所定の比率で固溶させたマンガン付活アルミン酸塩蛍光体が記載されている。

【0008】さらに、特開平7-3261号公報には、希ガス放電による波長147nmの真空紫外線励起用の緑色発光蛍光体として、 $a(\text{R}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_3 \cdot b\text{B}_2\text{O}_3$ (RはY、LaおよびGdから選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.06 \leq x \leq 0.12$ 、 $0 \leq b/a \leq 1.3$) で表されるテルビウム付活希土類硼酸塩蛍光体が記載されている。特開平11-71581号公報には、 $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Tb}_y)_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($0.08 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.13 \leq x+y \leq 1.0$) で表されるテルビウム付活希土類硼酸塩蛍光体が記載されている。これら希土類硼酸塩蛍光体はいずれも立方晶系の結晶構造を有する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 上述したPDPや希ガス放電ランプにおいて、高輝度な発光装置を実現するためには、赤、緑、青の各単色での発光効率を高める必要がある。すなわち、赤色、緑色、青色の各色発光の蛍光体を、波長147nmや波長172nmなどの真空紫外線で励起した際に、高効率で発光させることが必要不可欠である。その中でも、白色輝度を向上させるためには、特に視感度の高い緑色発光蛍光体の真空紫外線励起による発光効率を高めることが重要である。

【0010】しかしながら、従来の真空紫外線励起用の緑色発光蛍光体では十分な発光効率を得られておらず、緑色発光蛍光体の発光効率をさらに向上させることが強く求められている。上述したマンガン付活アルミン酸塩蛍光体やテルビウム付活希土類硼酸塩蛍光体は、真空紫外線による緑色発光蛍光体の高輝度化を図ったものであるが、必ずしも十分な発光効率は得られていない。発光装置の高輝度化を実現するためには、真空紫外線で励起した際の発光効率をより一層高めた緑色発光蛍光体が必要となる。

【0011】なお、希ガス放電ランプにおいては、三色の蛍光体を混合して使用することから、緑色発光としての色度よりも真空紫外線励起による発光効率（輝度）が重要となる。このようなことから、希ガス放電ランプに用いる緑色発光蛍光体については、特に真空紫外線励起による発光効率を高めることが望まれている。

【0012】本発明はこのような課題に対処するために

なされたもので、波長200nm以下の真空紫外線で励起した際の緑色光の発光効率をより一層向上させた真空紫外線励起蛍光体、さらにはそのような緑色発光の真空紫外線励起蛍光体を用いることによって、高輝度化を図った発光装置を提供することを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は上記した目的を達成するために、種々の蛍光体について検討を重ねた結果、希土類・アルミニウム硼酸塩を蛍光体母体とし、これにテルビウムを付活した蛍光体が真空紫外線を効率よく吸収し、さらに発光中心となるTbを比較的高濃度に含有させることができ、これらに基づいて優れた緑色光の発光効率（輝度）が得られることを見出した。また、テルビウム付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体に微量のCeを添加することによって、発光効率（輝度）がさらに向上することを見出した。

【0014】本発明はこのような知見に基づいて成されたもので、本発明の第1の真空紫外線励起蛍光体は請求項1に記載したように、真空紫外線で励起した際に緑色に発光する蛍光体を具備する真空紫外線励起蛍光体であって、

一般式： $\text{L}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$

（式中、LはYおよびGdから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 x は $0.1 < x \leq 0.7$ を満足する数である）で実質的に表される組成を有することを特徴としている。

【0015】本発明の第2の真空紫外線励起蛍光体は、請求項2に記載したように、

一般式： $\text{L}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Ce}_y\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$

（式中、LはYおよびGdから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 x および y は $0.1 < x \leq 0.7$ 、 $0.00001 \leq y \leq 0.01$ を満足する数である）で実質的に表される組成を有することを特徴としている。

【0016】本発明の第1および第2の真空紫外線励起蛍光体において、Tbの含有量を示す x の値は請求項3に記載したように、さらに $0.2 \leq x \leq 0.6$ の範囲とすることが好ましい。L元素はYおよびGdのいずれか単独でもよいし、またこれらの混合物であってもよい。特に、請求項4に記載したように、L元素の50原子%以上がGdであることが好ましい。本発明の真空紫外線励起蛍光体は、希ガス放電ランプ用の緑色発光蛍光体として好適である。

【0017】本発明の発光装置は請求項9に記載したように、上記した本発明の真空紫外線励起蛍光体を具備することを特徴としている。本発明の発光装置の具体的な形態としては、本発明の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体、青色発光蛍光体および赤色発光蛍光体の混合物を含有する発光層と、前記発光層に真空紫外線を照射する手段とを具備する希ガス放電ランプが挙げられる。他の具体的な形態としては、本発明の緑色発光の真空紫外線励

起蛍光体と青色発光蛍光体と赤色発光蛍光体とを含む発光層と、前記発光層に真空紫外線を照射する手段とを具備するプラズマディスプレイパネル(PDP)が挙げられる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0019】本発明の真空紫外線励起蛍光体は、真空紫外線を照射した際に緑色に発光する蛍光体であって、

一般式： $L_{1-x}Tb_xAl_3(BO_3)_4 \cdots (1)$

(式中、LはYおよびGdから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xは $0.1 < x \leq 0.7$ を満足する数である)で実質的に表される組成を有するものである。

【0020】なお、本発明で対象とする真空紫外線とは、例えば波長が200nm以下の短波長の紫外線である。

一般式： $(Gd_{1-a}, Y_a)_{1-x}Tb_xAl_3(BO_3)_4 \cdots (2)$

(式中、aおよびxは $0 \leq a < 1$ 、 $0.1 < x \leq 0.7$ を満足する数である)で実質的に表される。(2)式中のaの値は $0 \leq a \leq 0.5$ の範囲とすることがより好ましい。すなわち、L元素の50原子%以上がGdであることがより好ましい。GdはL元素の70原子%以上を占めることが望ましい。

【0023】本発明の真空紫外線励起蛍光体は、菱面体晶系の結晶構造を有する希土類・アルミニウム硼酸塩($LaAl_3(BO_3)_4$)を蛍光体母体とし、これに適量のテルビウム(Tb)を含有させたものである。L元素の一部は発光中心となるTbで置換される。このような真空紫外線励起蛍光体によれば、真空紫外線を照射した際に高輝度の緑色発光を得ることができる。

【0024】すなわち、真空紫外線励起蛍光体では、蛍光体母体としての化合物(珪酸塩、アルミン酸塩、硼酸塩など)が真空紫外線を吸収し、この蛍光体母体に吸収された真空紫外線で発光中心(MnやTbなど)を発光させることにより緑色発光を得ている。このような発光機構において、従来のMn付活珪酸塩蛍光体、Mn付活アルミン酸塩蛍光体、Tb付活希土類硼酸塩蛍光体は、蛍光体母体による真空紫外線の吸収効率が不十分であることから、照射された真空紫外線が効率よく利用されていない。

【0025】例えば、(Y, Gd) BO_3 :Tb蛍光体などのTb付活希土類硼酸塩蛍光体は、蛍光体母体として立方晶系の希土類硼酸塩を用いている。このような蛍光体母体は、真空紫外線の吸収効率が不十分であり、さらに発光中心として機能するTbの含有量を十分に高めることができない。このようなことから、Tb付活希土類硼酸塩蛍光体は、真空紫外線を照射した際の緑色発光の発光効率を十分に高めることができない。

【0026】これらに対し、本発明によるTb付活希土類・アルミニウム硼酸塩($L_{1-x}Al_3(BO_3)_4$:Tb_x)蛍光体は、蛍光体母体としての希土類・アルミニウ

このような真空紫外線はXeガス、Xe-Neガス、Xe-Heガスなどの希ガスをを用いた放電により放射されるものである。実用的には、波長147nmや波長172nmの真空紫外線が用いられる。

【0021】本発明の真空紫外線励起蛍光体において、L元素、アルミニウム(Al)、硼素(B)および酸素(O)は、蛍光体母体となる希土類・アルミニウム硼酸塩($LaAl_3(BO_3)_4$)を構成する元素である。これらのうち、L元素はYおよびGdのいずれか単独でもよいし、またこれらの混合物であってもよい。真空紫外線励起蛍光体の発光効率をより一層向上させる上で、L元素の少なくとも一部はGdであることが好ましい。

【0022】L元素の少なくとも一部としてGdを含む真空紫外線励起蛍光体は、

ム硼酸塩が菱面体晶系の結晶構造を有し、真空紫外線の吸収効率に優れることから、照射された真空紫外線を効率よく利用することができる。さらに、希土類・アルミニウム硼酸塩は、TbによるL元素の置換量を高く設定することができる。これらに基づいて、本発明の真空紫外線励起蛍光体によれば、従来の緑色発光蛍光体に比べて、緑色発光(Tbに基づく発光)の発光効率を向上させることが可能となる。

【0027】本発明の真空紫外線励起蛍光体において、発光中心となるTbの含有量はxの値として0.1を超え0.7以下とする。xの値が0.1以下の場合には、緑色発光の発光効率が低下する。一方、xの値が0.7を超えると、蛍光体母体の結晶構造を維持することが困難となり、これによっても緑色発光の発光効率が低下する。言い換えると、xの値を0.1を超え0.7以下とした場合に、真空紫外線で励起した際に高輝度の緑色発光を得ることが可能となる。

【0028】特に、真空紫外線で励起した際の緑色発光の輝度を高める上で、Tbの含有量を示すxの値は $0.2 \leq x \leq 0.6$ の範囲とすることが好ましい。希土類・アルミニウム硼酸塩を蛍光体母体とする真空紫外線励起蛍光体によれば、蛍光体母体の結晶構造を良好に維持した上で、L元素の60%程度までTbで置換することができる。また、L元素の20%以上をTbで置換することによって、高輝度の緑色発光を得ることができる。Tbの含有量は $0.2 \leq x \leq 0.5$ の範囲とすることがより好ましい。

【0029】さらに、本発明の真空紫外線励起蛍光体は、従来の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体である Zn_2SiO_4 :Mn蛍光体などに比べて残光時間が短いという利点も有している。残光時間とは真空紫外線の照射を遮断した後に発光が減衰するまでの時間である。具体的には、真空紫外線を遮断した後に、輝度が照射時の1/10以下となるまでの時間を示すものとする。真空紫外線励起蛍光体の残光時間を短くすることによって、例えば表

示装置では動画特性の向上などを図ることが可能となる。

【0030】本発明の真空紫外線励起蛍光体は、付活剤のテルビウム (Tb) に加えて、微量のセリウム (Ce) を共付活剤として含んでもよい。希土類・アルミニウム硼酸塩に Tb と Ce を付活することによって、真空紫外線を照射した際の緑色発光の発光効率をさらに高めることができる。

【0031】共付活剤として Ce を使用した真空紫外線励起蛍光体は、

一般式： $L_{1-x}Tb_xCe_yAl_3(BO_3)_4 \cdots (3)$

(式中、x および y は $0.1 < x \leq 0.7$ 、 $0.00001 \leq y \leq 0.01$ を満足する数) で実質的に表されるものである。Ce の添加量は、上記した (3) 式の y の値として $0.00001 \sim 0.01$ の範囲とすることが好ましい。y の値が 0.01 を超えると、逆に発光効率が低下するおそれがある。y の下限値は必ずしも限定されるものではないが、Ce の添加効果を有効に得る上で、 0.00001 以上とすることが好ましい。なお、Ce 以外の条件については前述した通りである。

【0032】本発明の真空紫外線励起蛍光体は、波長 200nm 以下の真空紫外線 (例えば波長 147nm の真空紫外線) を照射した際に、CIE 色度値 (x, y) における x の値が $0.28 \sim 0.34$ の範囲で、かつ y の値が $0.57 \sim 0.60$ の範囲の緑色光を発光するものである。より好ましい緑色発光の CIE 色度値 (x, y) は、x の値が $0.30 \sim 0.32$ の範囲で、かつ y の値が $0.58 \sim 0.60$ の範囲である。

【0033】本発明の真空紫外線励起蛍光体は、従来の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体に比べて発光色度が若干劣るものの、輝度の高い緑色発光が求められるような用途に有用である。本発明の真空紫外線励起蛍光体は、青色および赤色発光の真空紫外線励起蛍光体と混合して用いられる希ガス放電ランプ用の緑色発光蛍光体に好適である。

【0034】本発明の真空紫外線励起蛍光体は、例えば以下のようにして製造される。まず、Y、Gd、Tb、Al および B の酸化物、もしくは高温で容易に酸化物になる水酸化物や炭酸塩などの化合物、さらに必要に応じて Ce の酸化物や水酸化物や炭酸塩などの化合物をそれぞれ原料として用いる。これら各原料粉末を上記した (1) 式もしくは (3) 式の組成となるように所定量秤量し、これらをフッ化バリウム、フッ化アルミニウム、フッ化マグネシウムなどのフラックスと共に、ボールミルなどを用いて十分に混合する。

【0035】次に、上記した原料混合物をアルミナるつぼなどの耐熱容器に収容し、大気中にて $950 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で 3～5 時間焼成する (一次焼成)。得られた焼成物を粉砕および篩別けた後、再びアルミナるつぼなどの耐熱容器に収容し、その上に黒鉛などの還元補助剤を載せて焼成する。この状態で、フォーミングガス ($N_2 +$

H_2) などの還元性雰囲気中にて $950 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で 3～5 時間焼成する (二次焼成)。二次焼成は輝度の向上に対して有効である。

【0036】この後、得られた焼成物に、分散、水洗、乾燥、篩別けなどの各処理を必要に応じて行うことによって、目的とする Tb 付活 (もしくは Tb および Ce 付活) 希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体、すなわち本発明の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体が得られる。

【0037】本発明の真空紫外線励起蛍光体 (緑色発光蛍光体) は、波長 147nm や波長 172nm などの真空紫外線を蛍光体の励起源とする発光装置に用いられる。すなわち、本発明の発光装置は、本発明の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体を具備する。このような発光装置の具体例としては、Xe 放電ランプのような希ガス放電ランプやプラズマディスプレイパネル (PDP) などが挙げられる。

【0038】図 1 は本発明の発光装置を希ガス放電ランプに適用した第 1 の実施形態の構成を示している。なお、図 1 (a) はフラットタイプの希ガス放電ランプ 1 の平面図であり、図 1 (b) は図 1 (a) の X-X' 線に沿った断面図である。

【0039】図 1 に示すフラットタイプの希ガス放電ランプ 1 は、背面側ガラス容器 2 と前面ガラスプレート 3 とにより構成された気密容器 4 を有している。背面側ガラス容器 2 および前面ガラスプレート 3 には、それぞれ発光層として蛍光体層 5、5 が形成されている。

【0040】蛍光体層 5 は、本発明による緑色発光の真空紫外線励起蛍光体を含んでいる。例えば、蛍光体層 5 は本発明の緑色発光蛍光体を青色および赤色発光の蛍光体と混合した混合蛍光体からなる。この際、青色および赤色発光の各蛍光体には、各種公知の真空紫外線励起蛍光体を用いられる。

【0041】前面ガラスプレート 3 には、気密容器 4 内の両端に位置するように、一対の電極 6 が形成されている。これら一対の電極 6 のうち、第 1 の電極 6 a は絶縁層 7 を介して蛍光体層 5 上に形成されている。第 2 の電極 6 b は蛍光体層 5 上に直接形成されている。さらに、気密容器 4 内には Xe ガスなどの希ガスが充填されており、この状態で気密に封止されている。

【0042】このようなフラットタイプの Xe 放電ランプ 1 においては、両端の電極 6 a、6 b 間に電圧を印加して希ガス放電を生じさせる。この希ガス放電により生じる真空紫外線で蛍光体層 5 は励起され、蛍光体層 5 の構成に応じた可視光 (例えば白色光) が得られる。本発明の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体は発光効率に優れるため、それを用いた Xe 放電ランプ 1 の輝度を高めることが可能となる。

【0043】なお、図 1 ではフラットタイプの Xe 放電ランプの構成例を示したが、本発明の発光装置を適用した希ガス放電ランプはこれに限られるものではない。本

発明の発光装置は、通常のガラス管（ガラスバルブ）の内壁面に蛍光体層を形成したXe放電ランプなどに対しても、当然ながら適用可能である。

【0044】図2は本発明の発光装置をPDPに適用した第2の実施形態の構成を示している。図2に示すPDP11において、ガラス基板などの透明基板からなる前面基板12と背面基板13とは、所定の間隙を介して対向配置されている。これら基板12、13間は図示を省略した封止部材により気密に封止されており、これにより放電空間14が形成されている。

【0045】前面基板12の放電空間14側の表面には、発光層として蛍光体層15が形成されている。蛍光体層15は、画素に対応させて形成された青色発光層、緑色発光層および赤色発光層を有している。蛍光体層15を構成する各色発光の蛍光体のうち、緑色発光蛍光体には本発明の真空紫外線励起蛍光体を用いられている。なお、青色発光および赤色発光の各蛍光体には、各種公知の青色および赤色発光の真空紫外線励起蛍光体を用いられる。

【0046】背面基板13には、ストライプ状の陽電極16および陰電極17が多数形成されている。これら電極16、17はマトリック状に配列されている。さらに、各電極16、17は誘電体層18により被覆されている。誘電体層18の表面には保護層19が設けられている。

【0047】放電空間14内には、Xeガスなどを含む希ガスが放電媒体として封入されており、この状態で気密に封止されている。放電媒体には、例えばHeガスやNeガスと数%のXeガスとを混合した混合ガスが用いられる。

【0048】このようなPDP11においては、陽電極16と陰電極17との間に電圧を印加して希ガス放電を生じさせる。この希ガス放電により生じる真空紫外線で蛍光体層15は励起され、蛍光体層15の構成に応じた可視光が得られる。蛍光体層15は画素毎に青色発光層、緑色発光層および赤色発光層を有しているため、所定のカラー画像が表示される。

【0049】本発明の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体は発光効率に優れるため、それを用いたPDP11の輝度を高めることが可能となる。さらに、本発明の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体を用いたPDP11によれば、放電開始時の電圧を低下させることができる。

【0050】なお、青色および赤色発光の真空紫外線励起蛍光体には、各種公知のものを使用することができる。例えば、青色発光の真空紫外線励起蛍光体としては、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 蛍光体を用いられる。赤色発光の真空紫外線励起蛍光体としては、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 蛍光体や $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 蛍光体などが用いられる。ただし、本発明の発光装置における青色および赤色発光の蛍光体はこれらに限定されるもので

はなく、使用用途に応じて各種の真空紫外線励起蛍光体を用いることが可能である。

【0051】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

【0052】実施例1

まず、蛍光体原料として、 Gd_2O_3 を0.7mol、 Tb_4O_7 を0.15mol、 Al_2O_3 を3mol、および H_3BO_3 を8mol秤量した。これら各原料を十分に混合した後、アルミナるつぽに充填して、大気中にて1000℃で4時間焼成した（一次焼成）。

【0053】次いで、この焼成物を粉砕および篩別した後、再びアルミナるつぽに充填し、さらにその上に黒鉛板を乗せて蓋をした。この状態で、窒素と水素の混合ガス雰囲気（ N_2 97%： H_2 3%（体積比））中にて1000℃で4時間焼成した（二次焼成）。得られた焼成物を篩別して、 $\text{Gd}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ で表されるTb付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体を得た。この蛍光体は菱面体晶系の結晶構造を有していることがX線回折により確認された。

【0054】このようにして得たTb付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体に波長147nmの真空紫外線を照射し、その際の発光輝度および発光色度を調べた。発光輝度は従来の緑色発光蛍光体である $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体（比較例1）の輝度を100としたときの相対値として求めた。なお、比較例1の $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体は六方晶系の結晶構造を有する。

【0055】その結果、この実施例1によるTb付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体の発光輝度は121%であり、また発光色度はCIE色度値（x, y）で（0.32, 0.59）であった。このように、実施例1の蛍光体は従来の蛍光体（比較例1）に比べて、真空紫外線励起による緑色発光の輝度が大幅に向上していることが分かる。また、真空紫外線を遮断した後輝度が照射時の1/10以下となるまでの時間を残光時間として測定したところ、比較例1の蛍光体は14msであったのに対して、実施例1の蛍光体は4msと良好な値を示した。

【0056】次に、実施例1のTb付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体および比較例1の $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体を用いて、それぞれXe放電ランプを構成し、各Xe放電ランプを点灯させた際の発光輝度と発光色度をそれぞれ測定した。その結果、実施例1の蛍光体を用いたXe放電ランプの発光輝度は、比較例1の蛍光体を用いたXe放電ランプの発光輝度を100としたときに118%であり、また発光色度は（x, y）＝（0.31, 0.59）であった。実施例1によるXe放電ランプは、比較例1によるXe放電ランプに比べて輝度が大幅に向上していることが分かる。

【0057】さらに、実施例1のTb付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体および比較例1の $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体を用いたXe放電ランプの発光輝度を100としたとき、実施例1の発光色度は（x, y）＝（0.32, 0.59）であり、比較例1の発光色度は（x, y）＝（0.31, 0.59）であった。実施例1の発光色度は比較例1の発光色度とほぼ等しいことが分かる。

i O₄: Mn 蛍光体を用いて、それぞれ図2に示したPDPを構成し、各PDPを発光させた際の緑色発光の輝度と色度をそれぞれ測定した。その結果、実施例1の蛍光体を用いたPDPの発光輝度は、比較例1の蛍光体を用いたPDPの発光輝度を100としたときに119%であり、発光色度は(x, y) = (0.31; 0.59)であった。実施例1によるPDPは、比較例1によるPDPに比べて輝度が大幅に向上していることが分かる。

【0058】実施例2

蛍光体原料として、Gd₂O₃を0.8mol、Tb₄O₇を0.1mol、Al₂O₃を3mol、およびH₃BO₃を8mol秤量した。これら各原料を十分に混合した後、実施例1と同一条件で一次焼成や二次焼成などの処理を施して、Gd_{0.8}Tb_{0.2}Al₃(BO₃)₄で表されるTb付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体を得た。この蛍光体は菱面体晶系の結晶構造を有していることがX線回折により確認された。

【0059】このようにして得たTb付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体に真空紫外線(波長147nm)を照射した際の発光輝度、発光色度、残光時間を、実施例1と同様にして測定した。さらに、この蛍光体を用いて作製したXe放電ランプおよびPDPの発光輝度と発光色度を、実施例1と同様にして測定した。それらの結果を表1に示す。

【0060】実施例3

蛍光体原料として、Gd₂O₃を0.35mol、Y₂O₃を0.35mol、Tb₄O₇を0.15mol、Al₂O₃を3mol、およびH₃BO₃を8mol秤量した。これら各原料を十分に混合した後、実施例1と同一条件で一次焼成や二次焼成などの処理を施して、Y_{0.35}Gd_{0.35}Tb_{0.3}Al₃(BO₃)₄で表されるTb付活ガドリニウム・イットリウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体を得た。この蛍光体は菱面体晶系の結晶構造を有していることがX線回折により確認された。

【0061】このようにして得たTb付活ガドリニウム・イットリウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体に真空紫外線(波長147nm)を照射した際の発光輝度、発光色度、残光時間を、実施例1と同様にして測定した。さらに、この蛍光体を用いて作製したXe放電ランプおよびPDPの発光輝度と発光色度を、実施例1と同様にして測定した。それらの結果を表1に示す。

【0062】実施例4~8

蛍光体母体の原料となるGd₂O₃とY₂O₃、発光中心の原料となるTb₄O₇の混合量を、表1に示す各蛍光体組成となるように変化させる以外は、実施例1~3と同様にして、それぞれTb付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体を作製した。これら各蛍光体は菱面体晶系の結晶構造を有していることがX線回折により確認された。

【0063】このようにして得た各Tb付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体に真空紫外線(波長147nm)を照射した際の発光輝度、発光色度、残光時間を、実施例1と同様にして測定した。さらに、これら各蛍光体を用いて作製したXe放電ランプおよびPDPの発光輝度と発光色度を、実施例1と同様にして測定した。それらの結果を表1に示す。

【0064】比較例2

蛍光体母体の原料となるY₂O₃、発光中心の原料となるTb₄O₇の混合量を、表1に示す蛍光体組成となるように変化させる以外は、実施例1と同様にして、Tb付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体を作製した。なお、この蛍光体はTb含有量が本発明の範囲を外れるものである。この蛍光体は菱面体晶系の結晶構造を有する。

【0065】この比較例2の蛍光体についても、真空紫外線を照射した際の発光輝度、発光色度、残光時間を、実施例1と同様にして測定した。さらに、この蛍光体を用いて作製したXe放電ランプおよびPDPの発光輝度と発光色度を、実施例1と同様にして測定した。それらの結果を表1に示す。

【0066】比較例3

蛍光体原料として、Y₂O₃を0.9mol、Tb₄O₇を0.05molおよびH₃BO₃を2mol秤量した。これら各原料を十分に混合した後、実施例1と同一条件で一次焼成や二次焼成などの処理を施して、Y_{0.9}Tb_{0.1}BO₃で表されるTb付活イットリウム硼酸塩蛍光体を得た。この蛍光体は立法晶系の結晶構造を有していることがX線回折により確認された。

【0067】この比較例3の蛍光体についても、真空紫外線を照射した際の発光輝度、発光色度、残光時間を、実施例1と同様にして測定した。さらに、この蛍光体を用いて作製したXe放電ランプおよびPDPの発光輝度と発光色度を、実施例1と同様にして測定した。それらの結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

	蛍光体組成	蛍光体			Xe放電ランプ		PDP	
		輝度 (cd/m ²)	色度 (x, y)	残光 時間 (ms)	輝度 (cd/m ²)	色度 (x, y)	輝度 (cd/m ²)	色度 (x, y)
実施例 1	Gd _{0.7} Tb _{0.3} Al ₃ (BO ₃) ₄	121	0.32, 0.59	4	118	0.31, 0.59	119	0.31, 0.59
実施例 2	Gd _{0.8} Tb _{0.2} Al ₃ (BO ₃) ₄	115	0.32, 0.59	4	114	0.31, 0.60	114	0.31, 0.59
実施例 3	Y _{0.35} Gd _{0.35} Tb _{0.3} Al ₃ (BO ₃) ₄	120	0.32, 0.59	4	121	0.31, 0.60	122	0.31, 0.60
実施例 4	Y _{0.14} Gd _{0.56} Tb _{0.3} Al ₃ (BO ₃) ₄	120	0.31, 0.58	4	119	0.31, 0.59	121	0.31, 0.59
実施例 5	Y _{0.64} Gd _{0.16} Tb _{0.2} Al ₃ (BO ₃) ₄	110	0.32, 0.59	4	110	0.31, 0.58	111	0.31, 0.59
実施例 6	Gd _{0.5} Tb _{0.5} Al ₃ (BO ₃) ₄	108	0.31, 0.59	4	108	0.31, 0.59	109	0.31, 0.59
実施例 7	Y _{0.56} Gd _{0.14} Tb _{0.3} Al ₃ (BO ₃) ₄	105	0.31, 0.58	4	106	0.31, 0.59	105	0.31, 0.60
実施例 8	Y _{0.7} Tb _{0.3} Al ₃ (BO ₃) ₄	102	0.31, 0.59	4	102	0.32, 0.59	102	0.31, 0.59
比較例 1	Zn ₂ SiO ₄ : Mn	100	0.22, 0.72	14	100	0.22, 0.72	100	0.21, 0.72
比較例 2	Y _{0.95} Tb _{0.05} Al ₃ (BO ₃) ₄	90	0.31, 0.58	4	88	0.31, 0.58	89	0.31, 0.58
比較例 3	Y _{0.9} Tb _{0.1} BO ₃	85	0.31, 0.59	4	86	0.32, 0.59	86	0.31, 0.59

【0069】表1から明らかなように、本発明のTb付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体は、真空紫外線で励起した際の緑色発光の発光効率に優れることが分かる。特に、希土類元素Lの少なくとも一部としてGdを用いることが、さらにL元素の50原子%以上がGdであることが、輝度の点から好ましいことが分かる。

【0070】実施例9

蛍光体原料として、Gd₂O₃を0.6999mol、CeO₂を0.0001mol、Tb₄O₇を0.15mol、Al₂O₃を3mol、およびH₃BO₃を8mol秤量した。これら各原料を十分に混合した後、実施例1と同一条件で一次焼成や二次焼成などの処理を施して、Gd_{0.6999}Ce_{0.0001}Tb_{0.3}Al₃(BO₃)₄で表されるTbおよびCe付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体を得た。この蛍光体は菱面体晶系の結晶構造を有していることがX線回折により確認された。

【0071】このようにして得たTbおよびCe付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体に真空紫外線を照射した際の発光輝度、発光色度、残光時間を、実施例1と同様にして測定した。さらに、この蛍光体を用いて作製したXe放電ランプおよびPDPの発光輝度と発光色度を、実施例1と同様にして測定した。それらの結果を表2に示す。

【0072】実施例10～18

蛍光体母体の原料となるGd₂O₃とY₂O₃、発光中心の原料となるTb₄O₇、増感剤の原料となるCeO₂の混合量を、表2に示す各蛍光体組成となるように変化させ

る以外は、実施例9と同様にして、それぞれTbおよびCe付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体を作製した。これら各蛍光体は菱面体晶系の結晶構造を有していることがX線回折により確認された。

【0073】このようにして得たTbおよびCe付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体に真空紫外線を照射した際の発光輝度、発光色度、残光時間を、実施例1と同様にして測定した。さらに、これら各蛍光体を用いて作製したXe放電ランプおよびPDPの発光輝度と発光色度を、実施例1と同様にして測定した。それらの結果を表2に示す。

【0074】比較例4

蛍光体母体の原料となるGd₂O₃、発光中心の原料となるTb₄O₇、増感剤の原料となるCeO₂の混合量を、表2に示す蛍光体組成となるように変化させる以外は、実施例9と同様にして、TbおよびCe付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体を作製した。なお、蛍光体はCe含有量が本発明の範囲を外れるものである。

【0075】この比較例4の蛍光体についても、真空紫外線を照射した際の発光輝度、発光色度、残光時間を、実施例1と同様にして測定した。さらに、この蛍光体を用いて作製したXe放電ランプおよびPDPの発光輝度と発光色度を、実施例1と同様にして測定した。それらの結果を表2に示す。

【0076】

【表2】

	蛍光体組成	蛍光体			Xe放電ランプ		PDP		
		輝度 (相対値)	色度 (x, y)	残光 時間 (ms)	輝度 (相対値)	色度 (x, y)	輝度 (相対値)	色度 (x, y)	
実施例 9	$Gd_{0.6999}Ce_{0.0001}Tb_{0.3}Al_3(BO_3)_4$	126	0.32, 0.59	4	125	0.31, 0.59	125	0.31, 0.59	
実施例 10	$Gd_{0.6999}Ce_{0.001}Tb_{0.2}Al_3(BO_3)_4$	116	0.32, 0.59	4	116	0.31, 0.60	116	0.31, 0.60	
実施例 11	$Y_{0.6999}Ce_{0.0001}Tb_{0.3}Al_3(BO_3)_4$	105	0.32, 0.59	4	104	0.31, 0.60	105	0.31, 0.60	
実施例 12	$Gd_{0.7999}Ce_{0.0001}Tb_{0.2}Al_3(BO_3)_4$	122	0.31, 0.58	4	123	0.31, 0.59	122	0.31, 0.59	
実施例 13	$Y_{0.7999}Ce_{0.0001}Tb_{0.2}Al_3(BO_3)_4$	112	0.32, 0.59	4	112	0.31, 0.58	112	0.31, 0.58	
実施例 14	$Y_{0.34995}Gd_{0.34995}Ce_{0.0001}Tb_{0.3}Al_3(BO_3)_4$	122	0.31, 0.59	4	123	0.31, 0.59	123	0.31, 0.59	
実施例 15	$Y_{0.34975}Gd_{0.34975}Ce_{0.0005}Tb_{0.3}Al_3(BO_3)_4$	121	0.31, 0.58	4	120	0.31, 0.59	121	0.31, 0.59	
実施例 16	$Y_{0.48993}Gd_{0.20997}Ce_{0.0001}Tb_{0.3}Al_3(BO_3)_4$	116	0.31, 0.59	4	116	0.31, 0.59	116	0.31, 0.59	
実施例 17	$Y_{0.20997}Gd_{0.48993}Ce_{0.0001}Tb_{0.3}Al_3(BO_3)_4$	122	0.31, 0.59	14	122	0.31, 0.59	123	0.31, 0.58	
比較例 1	$Zn_2SiO_4:Mn$	100	0.22, 0.72	4	100	0.22, 0.72	100	0.21, 0.72	
比較例 3	$Y_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$	85	0.31, 0.59	4	86	0.32, 0.59	86	0.32, 0.59	
比較例 4	$Gd_{0.6}Ce_{0.1}Tb_{0.3}Al_3(BO_3)_4$	80	0.32, 0.59	4	80	0.32, 0.59	80	0.32, 0.59	

【0077】表2から明らかなように、本発明のTbおよびCe付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体は、真空紫外線で励起した際の緑色発光の発光効率に優れることが分かる。

【0078】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の真空紫外線励起蛍光体によれば、波長200nm以下の真空紫外線で励起した際に、緑色発光の発光効率を高めることができる。従って、このような真空紫外線励起蛍光体を希ガス放電ランプやPDPなどの発光装置に用いることによって、発光輝度に優れた発光装置を提供することが可

能となる。

【図面の簡単な説明】

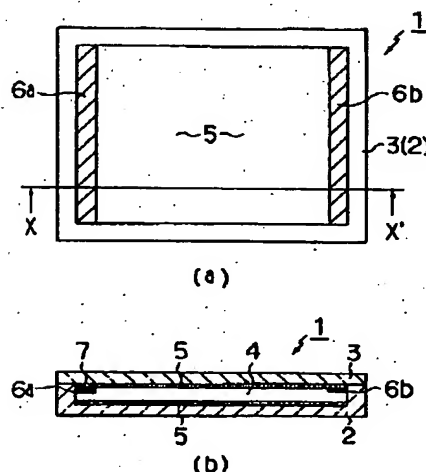
【図1】 本発明の発光装置を希ガス放電ランプに適用した第1の実施形態の構造を示す図である。

【図2】 本発明の発光装置をプラズマディスプレイパネル（PDP）に適用した第2の実施形態の要部構造を示す図である。

【符号の説明】

1……希ガス放電ランプ1、4……気密容器4、5……蛍光体層、6……一対の電極、11……PDP、14……放電空間、15……蛍光体層、16、17……電極

【図1】



【図2】

